

Filing Date Oct. 30, 1991  
Publication No. 05117530 JP  
Pub. Date May 14, 1993  
Title: Silicone Rubber Composition for Wiper Blade

J P 05117530 H. pdf

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-117530

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Y	8319-4 J		
B 6 0 S 1/38	Z	9254-3 D		
C 0 8 K 3/00				
3/34				
3/36				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-311899

(22) 出願日 平成3年(1991)10月30日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72) 発明者 本間 博

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部内

(54) 【発明の名称】 ワイパーブレード用シリコンゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐候性に優れ、特に”びびり現象”および”鳴き”が発生しないワイパーブレード用シリコンゴム組成物を提供する。

【構成】 (A)オルガノポリシロキサン生ゴム100重量部、(B)湿式シリカ10~50重量部、(C)けいそう土10~50重量部、(D)平行へき開性鉱物粉末0~50重量部、(E)フッ素樹脂粉末0~10重量部、(F)有機過酸化化物 0.1~10重量部からなるワイパーブレード用シリコンゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)オルガノポリシロキサン生ゴム \*

(B)湿式シリカ

(C)けいそう土

(D)平行へき開性鉱物粉末

(E)フッ素樹脂粉末

(F)有機過酸化物

からなるワイパーブレード用シリコンゴム組成物。

【請求項2】 けいそう土の平均粒子径が $5\sim 40\mu\text{m}$ である請求項1記載のワイパーブレード用シリコンゴム組成物。

【請求項3】 平行へき開性鉱物がマイカ粉末または黒鉛粉末である請求項1記載のワイパーブレード用シリコンゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はワイパーブレード用シリコンゴム組成物に関し、詳しくはワイパーブレードに最適な加熱硬化型シリコンゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、車両用のワイパーブレードには、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム等の合成ゴムが使用されてきた。しかし、この種のワイパーブレード用ゴムは、耐候性、耐摩※

(A)オルガノポリシロキサン生ゴム

(B)湿式シリカ

(C)けいそう土

(D)平行へき開性鉱物粉末

(E)フッ素樹脂粉末

(F)有機過酸化物

からなるワイパーブレード用シリコンゴム組成物に関する。

【0005】本発明を詳細に説明すると、本発明に使用される(A)成分は、ミラブルタイプのシリコンゴムの主原料とされるオルガノポリシロキサン生ゴムであり、常温でゴム状を呈する高分子量の直鎖状ないしやや分岐した鎖状オルガノポリシロキサンである。側鎖有機基としてはメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が例示されるが、好ましくは少なくとも50モル%はメチル基である。これにはジメチルポリシロキサン生ゴム、該生ゴムのメチル基の一部がビニル基、フェニル基または3,3,3-トリフルオロプロピル基で置換されたものが例示される。末端基としては水酸基、アルコキシ基、メチル基、ビニル基、フェニル基が例示されるが、特に限定されない。

【0006】本発明に使用される(B)成分の湿式法シリカは、例えば、水ガラス(ケイ酸ナトリウム)に塩酸、硫酸等の鉱酸を反応後、水分と塩を除去して得られる微粒子状のシリカ微粉末であり、ニップシール、カーブレ

\* 100重量部、

10~50重量部、

10~50重量部、

0~50重量部、

0~10重量部、

0.1~10重量部

※擦性に劣り、特に、半乾燥時あるいは冷寒時ワイパーブレードゴムとガラス面との間に凝着現象が起こり、ワイパーの作動が停止するいわゆる"ロック現象"や摩擦係数の速度依存性が負特性を示すことによる自励振動、いわゆる"びびり現象"が発生し、払拭不良、ブレードゴム表面の異常摩擦、ワイパーシステムの接続各部の寿命短縮が起る。また"びびり現象"および"鳴き"による目障りとか耳障りなどの問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる従来の問題点を解消するために研究した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、耐候性に優れ、特に"びびり現象"および"鳴き"が発生しないワイパーブレード用シリコンゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、

100重量部、

10~50重量部、

10~50重量部、

0~50重量部、

0~10重量部、

0.1~10重量部

ックス、トクシル、Hi-SI等の商標で市販されている。その配合量は(A)成分100重量部に対して5~100重量部であるが、好ましくは20~90重量部である。

【0007】(C)成分のけいそう土は、上記(B)成分の湿式法シリカと併用することによりシリコンゴムに好ましいすべり性、びびり減少性および耐摩擦性を付与するために特に重要な成分であって、本発明の特徴をなす成分である。かかるけいそう土は平均粒子径が $5\sim 40\mu\text{m}$ の範囲内のものが必要である。また、その配合量は(A)成分100重量部に対して10~50重量部の範囲内である。

【0008】(D)成分の平行へき開性鉱物粉末は、本発明において必要に応じて使用される成分であり本発明組成物に好ましいすべり性、耐摩擦性を付与する働きをする。平行へき開性鉱物粉末としてはフェロケイ酸塩粉末および黒鉛粉末が例示される。フェロケイ酸塩としては自雲母、パラゴナイト、黒雲母、レピトライトなどの雲母系鉱物、スチルブノメレン、パイロフィライト、滑石、

蛇紋石、緑泥石、プレーナイト、あるいはモンモリロナイト、イライトなどの粘土系鉱物、グローコナイトなどが例示される。(D)成分はその添加量を増すにつれて接触するガラス板との界面におけるすべる性が向上する傾向にあり、したがって、シリコーンゴムがガラス板に接触して用いられるときに摩擦によって発せられる“鳴き”が減少し、摩擦も減少する傾向にある。(D)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して0~5.0重量部とされるが好ましくは5~5.0重量部である。

【0009】(E)成分のフッ素樹脂粉末は、本発明のシリコーンゴムにさらに潤滑性を付与する成分であり、必要に応じて使用される。かかるフッ素樹脂粉末としてはポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末等がある。(F)成分の添加量は(A)成分100重量部に対して0~5.0重量部とされるが好ましくは1~1.0重量部である。

【0010】本発明に使用される(F)成分の有機過酸化物はシリコーンゴム組成物を加熱硬化するために使用される従来から公知の触媒であり、これにはベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエイト、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、モノクロロベンゾイルパーオキシド、ジクロロパーオキシド、2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンなどが例示される。

【0011】本発明のワイパーブレード用シリコーンゴム組成物は、上記(A)成分、(B)成分、(C)成分、(F)成分を必要に応じてさらに(D)成分と(E)成分を単に配合することにより得られるが、必要に応じて末端水酸基封鎖の低重合度ポリジメチルシロキサン、ジフェニルシランジオール、ジフェニルメチルシラノールなどの低分子量有機ケイ素化合物、ビニル基含有量の大きな低重合度オルガノポリシロキサン、顔料、耐熱剤、耐油剤その他の添加剤を配合することは差し支えない。なお、これら(A)~(F)成分の配合順序はとくにこれを制限する理由はないが、通常はまず(A)成分と(B)成分をニーダーミキサーなどを用いて加熱減圧下に混合し、これにニーダーミキサーないし2本ロールを用いて(C)成分、必要に応じてさらに(D)成分と(E)成分を混合し、最後に(F)成分を2本ロールを用いて配合するのが有利であ

る。このようにして調製されたシリコーンゴム組成物を100℃~180℃に数分間~数時間加圧または非加圧下に加熱し、さらに必要に応じて後加硫すると硬化して耐候性、耐摩擦性に優れ、びびりの発生のないワイパーブレードに好適なシリコーンゴム製品を与える。

【0012】

【実施例】次に本発明を実施例にて説明する。実施例中、%は重量パーセントであり、可塑性は25℃における値である。

【0013】

【実施例1】(A)成分としてメチル基99.84%とビニル基0.16%を有する両末端ビニル基封鎖のジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム(可塑性160)、(B)成分として比表面積240m<sup>2</sup>/gの湿式法シリカ、(C)成分として平均粒子径40μmのけいそう土、(D)成分としてマイカ微粉末または黒鉛粉末、(E)成分として平均粒子径40μmのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末、(F)成分として2,5ジメチル-2,5(ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンの50%シリコーンオイルペーストの各成分を表1に示す通りの配合量で混練しシリコーンゴム組成物とした。次に、このシリコーンゴム組成物を170℃、10分間の条件で熱プレスを用いて硬化させ、さらに200℃、4時間の条件でオープン中で後加硫を行うことにより、厚さ2mmのシートを作成した。このシートについてJIS K 6301に従って硬度、引張り強度を測定した。また、このシリコーンゴム組成物をワイパーブレード用成形金型を用い上記と同様の条件下で加熱硬化させた。得られた成形品をワイパーブレード試験用の試験機に組み込んで、シリコーンゴム成形品面を水で濡らした平面ガラス板に押しつけて24時間の揺動試験を行った。ここで、揺動試験条件は、押付力600g、揺動角±45度、ストローク45cm、速度50回/分であった。そして平面ガラス中央部から6cc/分の水量を滴下しながら24時間揺動させた。これらの測定結果を表1、表2に示した。

【表1】

1 組成と特性	2 実験番号	3 本 発 明				4 比 較 例	
		1	2	3	4	5	6
5 メチルビニルポリシロキサン生ゴム		70	70	70	70	70	70
6 湿式シリカ		30	30	30	30	0	30
7 乾式シリカ		0	0	0	0	30	0
8 けいそう土		25	0	25	12.5	25	0
9 マイカ粉末		0	0	0	12.5	0	25.0
10 黒鉛粉末		0	12.5	0	0	0	0
11 ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末		0	0	5	5	5	5
12 有機過酸化物		1	1	1	1	1	1
13 物理特性							
14 硬さ		62	63	63	73	71	69
15 引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )		52	55	56	57	60	67
16 伸び (%)		268	298	218	221	197	191
17 引裂き強さ (kg/cm)		15	15	17	21	19	19

【表2】

1 項目	2 実験番号	3 本 発 明				4 比 較 例	
		1	2	3	4	5	6
5 びびり		7 24時間に渡ってスムーズに揺動し、びびりの発生はなかった。				9 初期の数時間はスムーズに揺動するが、以後はびびりの発生が認められた。	
6 鳴き		8 鳴きの発生はなかった。				10 著しく発生した。	11 反転時に鳴きが発生した。

【0014】

【発明の効果】本発明のワイパーブレード用シリコーンゴム組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(F)成分からなり、特に(B)成分の湿式シリカと(C)成分のけ

いそう土を含有しているので、これをワイパーブレードに適用すれば、耐候性に優れ、特に“びびり現象”および“鳴き”が発生しないワイパーブレードになり得るとい特徴を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 5/14

// (C 0 8 L 83/04

27:12)

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-117530

---

Job No.: 613-86974

Ref.: JP 5-117530

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5[1993]-117530

Int. Cl. <sup>5</sup> :	C 08 L 83/04 B 60 S 1/38 C 08 K 3/00 3/34 3/36 C 08 K 5/14 //(C 08 L 83/04 27:12)
Sequence Nos. for Office Use:	8319-4J 9254-3D
Filing No.:	Hei 3[1991]-311899
Filing Date:	October 30, 1991
Publication Date:	May 14, 1993
No. of Claims:	3 (Total of 5 pages)
Examination Request:	Not filed

SILICONE RUBBER COMPOSITION FOR WIPER BLADES

Inventor:	Hiroshi Honma Toray-Dow Corning Silicone Co. Ltd. Research and Development Division 2-2 Chigusa Kaigan, Ichihara-shi, Chiba-ken
Applicant:	000110077 Toray-Dow Corning Silicone Co. Ltd., 2-3-16 Nihonbashi Muro-machi, Chuo-ku, Tokyo-to

[There are no amendments to this patent.]

Abstract

## Objective

A silicone rubber composition is provided for wiper blades having excellent climate resistance and especially causing no "vibration" or "squeaking."

## Constitution

Silicone rubber composition for wiper blades which contains (A) 100 parts by weight of organopolysiloxane raw rubber, (B) 10-50 parts by weight of wet silica, (C) 10-50 parts by weight of diatomaceous earth, (D) 0-50 parts by weight of mineral powder with characteristic cleavage, (E) 0-10 parts by weight of fluoro resin powder and (F) 0.1-10 parts by weight of organic peroxide.

Claims

1. Silicone rubber composition for wiper blades which contains:

(A) Organopolysiloxane raw rubber	100 parts by weight
(B) Wet silica	10-50 parts by weight
(C) Diatomaceous earth	10-50 parts by weight
(D) Mineral powder with characteristic cleavage	0-50 parts by weight
(E) Fluoro resin powder	0-10 parts by weight
(F) Organic peroxide	0.1-10 parts by weight

2. A silicone rubber composition for wiper blades of Claim 1, in which the average particle size of diatomaceous earth is in the range of 5-40  $\mu\text{m}$ .

3. A silicone rubber composition for wiper blades of Claim 1, in which the mineral with characteristic cleavage is mica powder or graphite powder.

Detailed explanation of invention

[0001]

## Industrial application field

This invention pertains to a silicone rubber composition for wiper blades. In particular, it pertains to a heat-curable silicone rubber composition optimal for wiper blades.

[0002]

## Prior art

Previously, synthetic rubbers such as chloroprene rubber, styrene-butadiene rubber, styrene-propylene rubber, etc., have been used for wiper blades of vehicles. However, the climate



resistance and wear resistance of these kinds of rubber for wiper blades are inferior; particularly, there is a phenomenon called "locking phenomenon" that stops the wiper operation as a result of the wiper blades sticking to the glass surface when the blades are partially dry or it is cold and freezing. In addition, there is a so-called "vibration phenomenon" caused by self-induced vibration due to the speed dependency of the coefficient of friction, which causes negative characteristics such as poor wiping, abnormal friction on the blade rubber surface and shortened life of various connections in wiper systems. In addition, the "vibration" and "squeaking" cause problems by producing a visual obstruction and being harsh to the ear.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The author of the current invention studied hard to solve the problems of the prior art, and as a result, the current invention was reached. Specifically, the objective of this invention is to provide a silicone rubber composition that has excellent climate resistance and causes no "vibration" or "squeaking."

[0004]

Means to solve the problems and operation

This invention pertains to a silicone rubber composition for wiper blades which contains:

(A) Organopolysiloxane raw rubber	100 parts by weight
(B) Wet silica	10-50 parts by weight
(C) Diatomaceous earth	10-50 parts by weight
(D) Mineral powder with characteristic cleavage	0-50 parts by weight
(E) Fluoro resin powder	0-10 parts by weight
(F) Organic peroxide	0.1-10 parts by weight

[0005]

This invention is explained in detail as follows. Component (A) of this invention is an organopolysiloxane raw rubber used as the main raw material for a millable silicone rubber, and it is a high-molecular straight chain or branched organopolysiloxane showing rubber-like properties at room temperature. As an organic side chain, there are groups such as methyl, ethyl, vinyl, phenyl, 3,3,3-trifluoropropyl, etc., and preferably at least 50 mol% is methyl. Specific examples include dimethylpolysiloxane raw rubber and the same raw rubber with its methyl groups partially substituted with vinyl, phenyl or 3,3,3-trifluoropropyl groups. As a terminal group, there are groups such as hydroxy, alkoxy, methyl, vinyl and phenyl, but it is not especially restricted.

[0006]

The wet silica of component (B) of this invention is a microparticulate silica prepared as a micropowder, for example, by carrying out the reaction of water glass (sodium silicate) with a mineral acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid, etc., and removing the salt and water formed, and it is commercially available with trade names such as Nipsil, Carplex, Tokusil, Hi-S1, etc. The amount compounded is in the range of 5-100 parts by weight, preferably 20-90 parts by weight, per 100 parts by weight of component (A).

[0007]

Component (C) of this invention, diatomaceous earth, is a critical component since it provides sliding and vibration reduction properties as well as wear resistance together with the wet silica of component (B), and it is a characteristic component of this invention. The average particle size of this diatomaceous earth is required to be in the range of 5-40  $\mu\text{m}$ . The amount to be compounded is in the range of 10-50 parts by weight per 100 parts by weight of component (A).

[0008]

The mineral powder with characteristic cleavage of component (D) of this invention is a component added to the composition of this invention as required and works to provide desirable slip properties and wear resistance. As mineral powders with characteristic cleavage, there are graphite powder and ferrosilicate powder. As a ferrosilicate, there are mica minerals such as white mica, paragonite, black mica, lepidolite, etc., clay minerals such as stilpnomelane, pyrophyllite, talc, serpentine, prehnite, montmorillonite, illite, glauconite, etc. There is a tendency that the higher the amount of component (D) added, the better the sliding properties at the interface with glass. Therefore, the problem of "squeaking" when the silicon rubber used comes into contact with a glass plate is reduced, and at the same time, the friction is also reduced. The amount of component (D) added is in the range of 0-50 parts by weight, preferably 5-50 parts by weight, per 100 parts by weight of component (A).

[0009]

The fluoro resin powder of component (E) provides the silicone rubber of this invention with lubrication, and it is used as required. One specific example is polytetrafluoroethylene powder. The amount of component (F) [sic: (E)] to be added is in the range of 0-50 parts by weight, preferably 1-10 parts by weight, per 100 parts by weight of component (A).

[0010]

The organic peroxide of component (F) of this invention is a previously known catalyst used for heat curing of silicone rubber compositions, and specific examples include benzoyl peroxide, t-butyl perbenzoate, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, monochlorobenzoyl peroxide, dichloro[benzoyl]peroxide, 2,5-bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, etc.

[0011]

The silicone rubber composition for wiper blades of this invention is prepared by simply compounding the above components (A), (B), (C) and (F) and, if necessary, components (D) and (E), but as required, low-molecular organosilicon compounds such as low-molecular organopolysiloxanes, diphenylsilanediol, diphenylmethylsilanol, etc., and high-vinyl-group-content and low-molecular organopolysiloxanes for blocking terminal hydroxy groups, pigments, agents to improve thermal resistance, agents to improve oil resistance, and other additives may be added without causing any problem. Incidentally, there is no special reason to limit the order of the addition of components (A)-(F), but in general, it is advantageous to use procedures in which components (A) and (B) are mixed by heating under reduced pressure in a kneader or mixer, and then, using a kneader, mixer or double rollers, component (C), as well as components (D) and (E), if necessary, are mixed, and finally component (F) is compounded by using a double roller. The silicone rubber composition prepared as described above is heated at 100-180°C under elevated or atmospheric pressure for several minutes to several hours, and if necessary, it is subsequently vulcanized to obtain a silicone rubber product optimal for wiper blades having excellent climate resistance and friction resistance and causing no vibration.

[0012]

#### Application examples

This invention is explained by using an application example as follows. In the application example, % is percent by weight, and the degree of plasticity is measured at 25°C.

[0013]

#### Application Example 1

As component (A), vinyl-terminated (at both ends) dimethylsiloxane-methylvinylsiloxane copolymer raw rubber (degree of plasticity 160) with a methyl group content of 99.84% and a vinyl group content of 0.16% was used, wet silica with a relative surface area of 240 m<sup>2</sup>/g was used as component (B), diatomaceous earth with an average particle size of 40 µm was used as component (C), mica micropowder or graphite powder was used as component (D), polytetrafluoroethylene powder with an average particle size of 40 µm was used as component

(E), a 50% silicone oil paste of 2,5-dimethyl-2,5-(di-*t*-butylperoxy)hexane was used as component (F), and they were mixed in the amounts shown in Table 1 and kneaded to obtain a silicone rubber composition. The silicone composition prepared was cured by using a thermal press at 170°C for 10 min and then vulcanized in an oven at 200°C for 4 h to obtain a 2-mm-thick sheet. The hardness and tensile strength of the sheet prepared were measured according to JIS K 6301. The composition was then cured by using a mold for wiper blades and was heated under the same conditions as described above. The molding prepared was placed in a tester for testing wiper blades. The surface of the silicone rubber molding was pressed against a glass plate wetted with water, and a wiping test was carried out for 24 h. The following test conditions were used: the pressure was 600 g, the wiping angle was  $\pm 45^\circ$ , the swinging stroke was 45 cm, and the swinging speed was 50 swings/min. Water was added in drops at the center of the glass plate at a rate of 6 cc/min to carry out the swing wiping test for 24 h. The results obtained are summarized in Tables 1 and 2.

Table 1

//insert//

Key:	1	Composition and characteristics
	2	Experiment No.
	3	This invention
	4	Comparative example
	5	Methylvinylpolysiloxane raw rubber
	6	Wet silica
	7	Dry silica
	8	Diatomaceous earth
	9	Mica powder
	10	Graphite powder
	11	Polytetrafluoroethylene powder
	12	Organic peroxide
	13	Physical property
		Hardness
		Tensile strength
		Elongation
		Tear strength

Table 2

//insert//

Key:	1	Item
	2	Experiment No.
	3	This invention
	4	Comparative example
	5	Vibration
	6	Squeaking
	7	Smooth wiping for 24 h with no vibration
	8	No squeaking
	9	Smooth wiping during the first several hours, but then vibration occurred
	10	Significant squeaking
	11	Squeaking during the return stroke

[00140]

## Effect of the invention

The silicone rubber composition of this invention contains components (A), (B), (C) and (F) and especially contains wet silica as component (B) and diatomaceous earth as component (C). Therefore, when the composition is used to manufacture wiper blades, the wiper blades are characterized by having excellent climate resistance with no "vibration phenomenon" or "squeaking."